

POWERED BY **Dialog**

JP 10-117021

thermoelectric material mfr. by rapid quenching - esp. for p-type bismuth alloy mfr.

Patent Assignee: KOMATSU SEISAKUSHO KK

Inventors: OKUMURA T

Patent Family (9 patents, 4 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 235702	A	19870909	EP 1987102425	A	19870220	198736	B
JP 62196346	A	19870829	JP 198635337	A	19860221	198740	E
			JP 1986177662	A	19860730		
JP 63036583	A	19880217	JP 198635337	A	19860221	198813	E
			JP 1986177662	A	19860730		
US 4764212	A	19880816	US 198716265	A	19870219	198835	E
EP 235702	B	19910206	EP 1987102425	A	19870220	199106	E
DE 3767892	G	19910314				199112	E
JP 1994084529	B2	19941026	JP 198635337	A	19860221	199441	E
JP 10117021	A	19980506	JP 198635337	A	19860221	199828	E
			JP 1997237948	A	19860221		
JP 3079423	B2	20000821	JP 198635337	A	19860221	200043	E
			JP 1997237948	A	19860221		

Priority Application Number (Number Kind Date): JP 1997237948 A 19860221; JP 198635337 A 19860221; JP 1986177662 A 19860730

Patent Details

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes.
EP 235702	A	EN	14	9	
Regional Designated States, Original	DE FR GB				
US 4764212	A	EN	11		
EP 235702	B	EN		9	
Regional Designated States, Original	DE FR GB				
JP 1994084529	B2	JA	5		Based on OPI patent JP 62196346

JP 10117021	A	JA	5	Division of application JP 198635337
JP 3079423	B2	JA	5	Division of application JP 198635337
				Previously issued patent JP 10117021

Alerting Abstract: EP A

A thermoelectric material mfg. method involves quenching molten thermoelectric alloy at over 1000 deg. C/sec. to form a membrane or powder which is then cold-formed or sintered.

Pref. the alloy is a Bi-Sb alloy of compsn. $((\text{Bi}100-x\text{Sbx})100-y\text{E}'y)100-z\text{E}''z$ (where E' = gp. III or IV element, E'' = gp. IV or VI element, x = 5 to 20, y = an integer 0 to 20, z = 0.05 to 10).

USE/ADVANTAGE - The method is used esp. for mfg. p-type Bi-Sb alloys useful as leg members for Peltier effect electronic cooling modules or Seebeck effect power sources. The material prod. has an excellent figure of merit (2), has a sub-micron grain size, is of p-type from cryogenic to room temps. and has high performance at low temp. (e.g. 77-200 K).

Equivalent Alerting Abstract:
US A

Thermoelectric material is made by quenching a molten alloy at a rate higher than $10 \text{ power } 3 \text{ deg.C per sec.}$ into a membrane or powder. Cold forming or sintering is then carried out whilst the alloy is in a metastable state. Pref. the alloy is a specified Bi-Sb compsn. which is jetting onto a metal roll 200 mm in dia., and 20 mm wide. at a jetting pressure of 0.5-4 kb/square cm. The roll rotating at 500-4000 rpm.

USE/ADVANTAGE - Useful as a leg for an electronic cooling module utilising the Peltier effect or for a cold heat source power generating medium utilising the Seebeck effect. The material has an excellent figure of merit Z. (11pp)t

International Classification (Main): C22C-012/00, H01L-035/16 **(Additional/Secondary):** B22F-001/00, C22C-001/00, C22C-001/02, C22F-001/00, C22F-001/16, H01L-035/34

US Classification, Issued: 075228000, 075333000, 264006000, 264008000, 419033000, 419062000, 419066000, 420577000, 420590000, 420903000

Original Publication Data by Authority**Germany**

Publication Number: DE 3767892 G (Update 199112 E)

Publication Date: 19910314

Language: DE

Priority: JP 198635337 A 19860221 JP 1986177662 A 19860730

European Patent Office

Publication Number: EP 235702 A (Update 198736 B)

Publication Date: 19870909

****Thermoelektrischer Werkstoff, anwendbar bei niedrigen Temperaturen und Verfahren zu seiner Herstellung Thermoelectric material for low temperature use and method of manufacturing the same Matériau thermoelectrique utilisable aux basses températures et procede pour sa fabrication****

Assignee: KABUSHIKI KAISHA KOMATSU SEISAKUSHO, 3-6, 2-chome Akasaka, Minato-ku Tokyo 107, JP (KOMS)

Inventor: Okumura, Takuji K.K. Komatsu Seisakusho, Hiratsuka Dormitory 227 No. 18, Manda, Hiratsuka-shi Kanagawa-ken, JP

Agent: May, Hans Ulrich, Dr., Thierschstrasse 27, D-8000 Muenchen 22, DE

Language: EN (14 pages, 9 drawings)

Application: EP 1987102425 A 19870220 (Local application)

Priority: JP 198635337 A 19860221 JP 1986177662 A 19860730

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: B22F-1/00 C22C-1/00 C22C-12/00 H01L-35/16

Current IPC: B22F-1/00 C22C-1/00 C22C-12/00 H01L-35/16

Original Abstract: This invention relates to a method of manufacturing thermoelectric material which has the steps of quenching a thermoelectric alloy in a molten state at a quenching rate higher than 103 (deg)C/sec into a membrane or powdery form and subjecting the membrane or powder to cold-forming or sintering. The thermoelectric alloy is a Bi-Sb series alloy having a composition represented by $((\text{Bi}100-\text{xSbx})100-\text{yxEIly})100-\text{zxEIz}$ where EI represents a group III or group IV element, EII represents a group IV or group VI element, x represents a number of 5 - 20, y represents an integer of 0 - 20 and z represents a number of 0.05 - 10, respectively.

Claim: A thermoelectric material mfg. method involves quenching molten thermoelectric alloy at over 1000 deg. C/sec. to form a membrane or powder which is then cold-formed or sintered. Pref. the alloy is a Bi-Sb alloy of compsn. $((\text{Bi}100-\text{xSbx})100-\text{yE''y})100-\text{zE'z}$ (where E' = gp. III or IV element, E'' = gp. IV or VI element, x = 5 to 20, y = an integer 0 to 20, z = 0.05 to 10).|EP 235702 B (Update 199106 E)

Publication Date: 19910206

****Thermoelektrischer Werkstoff, anwendbar bei niedrigen Temperaturen und Verfahren zu seiner Herstellung Thermoelectric material for low temperature use and method of manufacturing the same Matériau thermoelectrique utilisable aux basses températures et procede pour sa fabrication****

Assignee: KABUSHIKI KAISHA KOMATSU SEISAKUSHO, 3-6, Akasaka 2-chome, Minato-ku Tokyo 107, JP

Inventor: Okumura, Takuji K.K. Komatsu Seisakusho, Hiratsuka Dormitory 227 No. 18, Manda, Hiratsuka-shi Kanagawa-ken, JP

Agent: May, Hans Ulrich, Dr., Patentanwalt Dr. H.U. May Thierschstrasse 27, D-8000 Muenchen 22, DE

Language: EN (9 drawings)

Application: EP 1987102425 A 19870220 (Local application)

Priority: JP 198635337 A 19860221 JP 1986177662 A 19860730

Designated States: (Regional Original) DE FR GB

Original IPC: C22C-1/00 C22C-12/00 H01L-35/16

Current IPC: C22C-1/00(A) C22C-12/00 H01L-35/16

Claim: 1. Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen Legierung, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermoelektrische p-Bi-Sb-Legierung mit einer Zusammensetzung entsprechend $((\text{Bi}100 - \text{x x Sb x})100 - \text{y x EIly})100 - \text{z x EIz}$ worin jeweils EI ein Element der Gruppe III oder Gruppe IV, EII ein Element der Gruppe IV oder Gruppe VI, x eine Zahl von 5 - 20, y eine Zahl von 0 - 20 und z eine Zahl von 0,05 - 10 bedeuten, aus einem geschmolzenen Zustand mit einer Abschreckungsgeschwindigkeit abgeschreckt wird, die hoeher als 103*Grad* C/sek ist und die Ungleichgewichts-Phase in einer Membran- oder Pulverform erzeugen kann, und dass die so gebildete Membran oder das so gebildete Pulver Kaltverformen oder Sintern unterworfen wird. 1. A method of preparing a thermoelectric alloy,

characterized in that a p-type Bi-Sb-thermoelectric alloy having a composition represented by $((\text{Bi}_{100-x} \text{Sb}_x)_{100-y} \text{EII}_y)_{100-z} \text{EI}_z$ * where EI represents a group III or group IV element, EII represents a group IV or group VI element, x represents a number of 5-20, y represents an integer of 0-20 and z represents a number of 0,05-10, respectively, is quenched from a molten state at a quenching rate higher than 103(deg)C/sec and capable of producing the non-equilibrium phase into a membrane or powdery form, and in that the so formed membrane or powder is subjected to cold-forming or sintering.

Japan

Publication Number: JP 10117021 A (Update 199828 E)

Publication Date: 19980506

****THERMOELECTRIC MATERIAL FOR LOW TEMPERATURE****

Assignee: KOMATSU LTD (KOMS)

Inventor: OKUMURA TAKUJI

Language: JA (5 pages)

Application: JP 198635337 A 19860221 (Division of application) JP 1997237948 A 19860221 (Local application)

Original IPC: C22F-1/00(-) H01L-35/16(A) C22C-12/00(B) C22F-1/16(B)

Current IPC: C22F-1/00(-) H01L-35/16(A) C22C-12/00(B) C22F-1/16(B)|JP 3079423 B2 (Update 200043 E)

Publication Date: 20000821

Assignee: KOMATSU SEISAKUSHO KK (KOMS)

Inventor: OKUMURA T

Language: JA (5 pages)

Application: JP 198635337 A 19860221 (Division of application) JP 1997237948 A 19860221 (Local application)

Related Publication: JP 10117021 A (Previously issued patent)

Original IPC: C22F-1/00(-) H01L-35/16(A) C22C-12/00(B) C22F-1/16(B)

Current IPC: C22F-1/00(-) H01L-35/16(A) C22C-12/00(B) C22F-1/16(B)|JP 62196346 A (Update 198740 E)

Publication Date: 19870829

****THERMOELECTRIC MATERIAL FOR LOW TEMPERATURE USE AND ITS PRODUCTION****

Assignee: KOMATSU LTD

Inventor: OKUMURA TAKUJI

Language: JA

Application: JP 198635337 A 19860221 (Local application) JP 1986177662 A 19860730

Original IPC: C22C-12/00 C22C-1/00

Current IPC: C22C-12/00(A) C22C-1/00|JP 63036583 A (Update 198813 E)

Publication Date: 19880217

****MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL****

Assignee: KOMATSU LTD

Inventor: OKUMURA TAKUJI

Language: JA

Application: JP 198635337 A 19860221 JP 1986177662 A 19860730 (Local application)

Original IPC: H01L-35/34

Current IPC: H01L-35/34(A)|JP 1994084529 B2 (Update 199441 E)

Publication Date: 19941026

Assignee: KOMATSU SEISAKUSHO KK (KOMS)

Inventor: OKUMURA T

Language: JA (5 pages)

Application: JP 198635337 A 19860221 (Local application)

Related Publication: JP 62196346 A (Based on OPI patent)

Original IPC: C22C-12/00(A) C22C-1/02(B)

Current IPC: C22C-12/00(A) C22C-1/02(B)

United States

Publication Number: US 4764212 A (Update 198835 E)

Publication Date: 19880816

****Thermoelectric material for low temperature use and method of manufacturing the same****

Assignee: Kabushiki Kaisha Komatsu Seisakusho

Inventor: Okumura, Takuji, JP

Agent: Kananen, Ronald P.

Language: EN (11 pages)

Application: US 198716265 A 19870219 (Local application)

Priority: JP 198635337 A 19860221 JP 1986177662 A 19860730

Original IPC: B22F-1/00

Current IPC: B22F-1/00(A)

Original US Class (main): 75228

Original US Class (secondary): 75333 2646 2648 41933 41962 41966 420577 420590 420903

Original Abstract: This invention relates to a method of manufacturing thermoelectric material which has the steps of quenching a thermoelectric alloy in a molten state at a quenching rate higher than 103 (deg) C./sec into a membrane or powdery form and subjecting the membrane or powder to cold-forming or sintering. The thermoelectric alloy is a Bi--Sb series alloy having a composition represented by ##EQU1## where EI represents a group III or group IV element, EII represents a group IV or group VI element, x represents a number of 5-20, y represents an integer of 0-20 and z represents a number of 0.05-10, respectively.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4142487

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-117021

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
H01L 35/16		H01L 35/16		
C22C 12/00		C22C 12/00		
C22F 1/16		C22F 1/16		Z
// C22F 1/00	651	1/00	651	Z
	681		681	

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-237948
(62) 分割の表示 特願昭61-35337の分割
(22) 出願日 昭和61年(1986) 2月21日

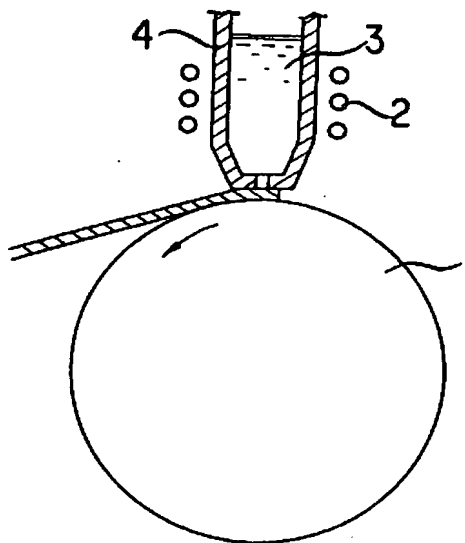
(71) 出願人 000001236
株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目3番6号
(72) 発明者 奥村 卓司
神奈川県平塚市万田18 株式会社小松製作
所平塚寮227
(74) 代理人 弁理士 浜本 忠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低温用熱電材料

(57) 【要約】

【課題】 電子冷却用モジュールの脚部材料、冷熱(源) 発電用モジュールの脚部材料等に有用な、低温、例えば77~200° Kにおいて高い性能を発揮するBi-Sb系熱電材料組成を提供する。

【解決手段】 熔融状態にあるBi-Sb系合金を非平衡相になりうる冷却速度で凝固させることによって $\{ (Bi_{100-x}Sb_x)_{100-y}E^{II}_y \}_{100-z}E^I_z$ 。(但し、式中E^I はIII族又はIV族元素を示し、E^{II} はIV・VI族元素を示し、xは5~20、yは0~20、zは0.05~1.0である。) で示される組成を持つBi-Sb系熱電材料を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融状態にあるBi-Sb系合金を非平衡相になりうる冷却速度で凝固させることによって得られる $\{(Bi_{100-x}Sb_x)_{100-y}E^{II}_y\}_{100-z}E^I$ 、(但し、式中 E^I はIII族又はIV族元素を示し、 E^{II} はIV・VI族元素を示し、 x は5~20、 y は0~20、 z は0.05~10である。)で示される組成を持つBi-Sb系熱電材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温(77~200°K)で高い性能を発揮するBi-Sb系熱電材料に関し、さらに詳しくは、ペルチェ効果を利用する電子冷却用モジュールの脚部材料、あるいはゼーベック効果を利用する冷熱(源)発電用モジュールの脚部材料などに有用な、従来得られなかったp型Bi-Sb系合金の熱電材料組成に関する。

【0002】

【従来の技術】Bi-Sb系合金は低温域で限られた範囲(例えば4.2°Kにおいて $Bi_{95}Sb_5 \sim Bi_{90}Sb_{10}$)で約0.015eV程度のバンドギャップを有するn型半導体となり、これが低温域で優れたペルチェ効果を発揮することは広く知られている(例えば、特公昭38-15421号公報参照)。このn型Bi-Sb合金は、実は真性半導体であり、キャリアとして電子、正孔ともほぼ同数存在する。しかし、電子の移動度が正孔の移動度に比べて大きいため、n型伝導となるとされている(例えば、T. AONO及びAIZAWA "Study on Thermal Gap of Bi-Sb Alloys" Tokyo Denki Univ. 参照)。

【0003】また、IV族元素Sn、Pbなどを数100ppm固溶させた単結晶Bi-Sbでは、極低温のいわゆる不純物領域ではp型伝導を示すが、温度上昇と共にn型へ反転するという報告がある(例えば、W. Yim及びA. Amith, Solid-State Electronics, 1972, Vol. 15, P. 1141~1165参照)。従って、極低温から室温近傍までp型となるBi-Sb系合金は、単結晶製造を目的とするブリッジ法やゾーンメルティング法では作製不可能であり、従って、このようなp型Bi-Sb合金は今だ発見及び製造されていない。なお、以下の記載では、極低温から室温までp型となるBi-Sbのみをp型Bi-Sb合金と呼ぶこととする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、Bi-Sb合金は低温で高い性能を示す熱電材料として広く知られているが、n型材料しか作製できなかったため、電子冷却用モジュールの脚部材料への実用は行なわれていないのが現状である。従って、本発明の目的は、極低

温から室温までp型となるBi-Sb合金を提供することにある。本発明の他の目的は、電子冷却用モジュールの脚部材料、冷熱(源)発電用モジュールの脚部材料等に有用な、低温、例えば77~200°Kにおいて高い性能を発揮するBi-Sb系熱電材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究によれば、p型Bi-Sb合金を得るためには、以下の組成とすることが見いだされた。

$\{(Bi_{100-x}Sb_x)_{100-y}E^{II}_y\}_{100-z}E^I$ 、ここで、 E^I はIII族又はIV族元素を示し、 E^{II} はIV・VI族元素を示し、 x は5~20、 y は0~20、 z は0.05~10である。(但し、上記合金組成を得るには、350~800℃の温度で完全に一液相となっている状態から急冷ロール法などを用いて、強制固溶体を作製しなければならない場合がある。すなわち、本発明のBi-Sb系熱電材料は、Bi-Sb系母合金として真性半導体となる $Bi_{100-x}Sb_x$ (ここで、 $x=5 \sim 20$)を採用すると共に、p型ドーパントとしてIII族又はIV族元素を0.05~10at%添加し、また、実際に際して熱電材料の性能を上げるため、必要に応じてIV・VI族元素を0~20at%添加するものである。なお、p型ドーパントとしてIV族元素を添加する場合には、上記IV・VI族元素を添加する必要性はない。

【0006】上記p型Bi-Sb合金は、本発明においては、熔融状態にあるBi-Sb系合金を非平衡相になりうる冷却速度で凝固させることにより得られる。具体的には、第1図に示すような装置において、溶湯溜4にBi-Sb系合金3を装填し、高周波コイル2で加熱し、Bi-Sb系合金を熔融状態とする。一方、金属製ロール1(φ200mm、幅20mm程度)を500~4000rpmで回転させ、溶湯溜4より不活性ガス圧(0.5~4kg/cm²)により溶湯をロールに噴出させて冷却凝固させる。なお、急冷ロール法を用いなくとも、平衡凝固より多量のp型ドーパントを添加できる急速凝固の方法(例えば急冷粉末)でp型Bi-Sb合金を作製することは可能であろう。また、上記急冷ロール法においては、製造条件をロール回転数500~4000rpm、ガス噴射圧0.5~4kg/cm²の範囲に設定しないと、良質な急冷膜が得られないので、好ましくは上記範囲に設定する。

【0007】

【作 用】従来のブリッジマン法やゾーンメルティング法では、p型ドーパントが平衡凝固で固溶される量(数100ppm程度)しか添加できないが、前記した本発明によると、平衡凝固量以上のp型ドーパントを添加することが可能となり、その結果、従来作製不可能であったp型Bi-Sb合金が作製可能となる。すなわち、前記従来技術の項で説明したように、IV族元素を平

平衡凝固で数100ppm添加されたBi-Sb合金は温度上昇と共にp型からn型へ反転するが(第4図参照)、本発明に従って $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x=5\sim 20$)の真性半導体にp型ドーパントとしてIII族又はIV族元素を0.05~10at%添加することにより、77°K~室温においてp型伝導を示すBi-Sb合金が得られる(第2, 5~7図参照)。

【0008】これは、従来の方法によって例えばp型ドーパントSnが平衡凝固量以下添加されたBi-Sb合金の場合、低温ではp型ドーパントSnにより正孔濃度が電子濃度より高いためp型となるが、温度上昇と共に正孔と電子の濃度がほぼ等しくなる真性伝導域になるため、移動度の大きな電子が伝導を支配し、n型に反転するため(第4図参照)、同様の現象はSn以外のIV族元素Pbなどでも報告されている(例えば、G. E. Smith及びR. Wolfe, Journal of applied Physics, Vol. 33, 841 (1962))。これに対して、本発明のように平衡凝固量以上の0.05~10at%のp型ドーパントが添加された場合、添加されたIII族元素(Al, Te等)又はIV族元素(Sn, Pb等)により、室温近傍でも依然正孔濃度の方が電子濃度より高い状態にあるため、p型伝導を示すと考えられる。III族元素はIV族元素の添加量が0.05at%未満となると室温近傍までp型伝導を示さなくなり、一方、上記元素の添加量を10at%より多くすることは実用的に不適当である。(実用的には、キャリア濃度を $10^{18}\sim 10^{19}$ 程度に制御する。)

【0009】また、本発明のp型Bi-Sb合金には、実用に際し熱電材料の熱伝導度を下げ、性能向上を図るために、p型伝導を損なわない範囲でIV・VI族元素を添加してもよい。当然のこと乍ら、IV・VI族元素は添加しなくてもよい。IV・VI族元素の添加量は、20at%を超えるとBi-Sb系合金としての熱電能が損なわれるため好ましくない。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明する。なお、本発明が下記実施例により何ら限定されるものではないことはもとよりである。

【0011】

【実施例】

実施例1

$\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ の組成をもつBi-Sb合金にp型ドーパントとしてSnを1at%添加し、約600℃に加熱し、均一な液相状態とした(1atm前後のAr雰囲気中)。この状態より、約1000rpmで回転するCu製ロールにガス噴射圧約 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ で溶湯を噴きつけ、長さ約20mm、巾約2mm、厚さ約30μmの薄膜を作製した。得られた膜のゼーベック定数を測定し

たところ、第2図に示す結果が得られた。

比較例1

$\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ の組成をもつ急冷薄膜を実施例1と同様の方法で作製し、ゼーベック定数を測定したところ、第3図に示す結果が得られた。

比較例2

実施例1と同じ組成の合金を約600℃で均一な液相状態とし、ブリッジマン法によって温度勾配約40℃/cm、凝固速度0.76mm/hrで凝固させ、直径10mm、長さ150mmのBi-Sb素子を作製した。素子の中央部のゼーベック定数を測定したところ、第4図に示す結果が得られた。第2図から明らかなように、実施例1で作製された合金薄膜($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉Sn₁の組成をもつ溶湯を急冷法で凝固された薄膜)のゼーベック定数は、77°K~室温まで正、すなわちp型伝導となっている。これに対し、第3図に示されるように、比較例1の $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ の組成をもつ合金は、77°K~室温までゼーベック定数が負、すなわちn型となっている。(これは、p型ドーパントを含まない $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$, $x=5\sim 20$ の合金でも同様である。)一方、比較例2において、($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉Sn₁の組成をもつ溶湯よりブリッジマン法で作製した素子(実際は、ブリッジマン法で作製すると、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ にSnは約0.03at%しか固溶しないため($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉Sn₁の組成は作製不可能であり、 $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ にSnを0.03at%含む単結晶となる)のゼーベック定数は、第4図に示すように、温度上昇と共に正から負へ、すなわちp型からn型へ反転している。

【0012】実施例2

{($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉(PbSe)₁}₉₉Ga₁の組成をもつ急冷薄膜を実施例1と同様の方法で作製し、ゼーベック定数を測定したところ、第5図に示す結果が得られた。

実施例3

{($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉(PbTe)₁}₉₉Tl₁の組成をもつ急冷薄膜を実施例1と同様の方法で作製し、ゼーベック定数を測定したところ、第6図に示す結果が得られた。

実施例4

{($\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$)₉₉(PbSe)₁}₉₉Al₁の組成をもつ急冷薄膜を実施例1と同様の方法で作製し、ゼーベック定数を測定したところ、第7図に示す結果が得られた。

【0013】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、Bi-Sb系母合金としての真性半導体となる $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x=5\sim 20$)にp型ドーパントとしてのIII族又はIV族元素を0.05~10at%添加したBi-Sb系合金が得られ、この合金は、従来作製できなかった極低温(77°K)から室温近傍までp型伝導を示すp

型Bi-Sb合金である。従って、本発明のp型Bi-Sb合金を従来のn型Bi-Sb合金と組み合わせ、電子冷却モジュールの脚部材料として用いることにより、現在のBiTe系材料を用いた電子冷却での最大冷却可能温度約 -100°C (marlow社製M16030)を一気に -200°C 近くまで下げることが可能となるなど、多大の利点、応用効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する装置の一実施例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の実施例1で得られたp型Bi-Sb合金薄膜のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図である。

【図3】比較例1で得られた従来のn型Bi-Sb合金薄膜のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図であ

る。

【図4】ブリッジマン法で作製されたBi-Sb素子のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図である。

【図5】実施例2で作製されたp型Bi-Sb合金薄膜のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図である。

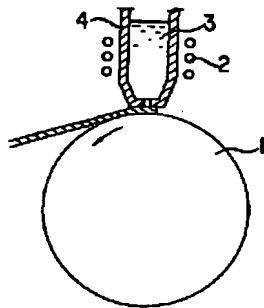
【図6】実施例3で作製されたp型Bi-Sb合金薄膜のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図である。

【図7】実施例4で作製されたp型Bi-Sb合金薄膜のゼーベック定数の温度変化を示すグラフ図である。

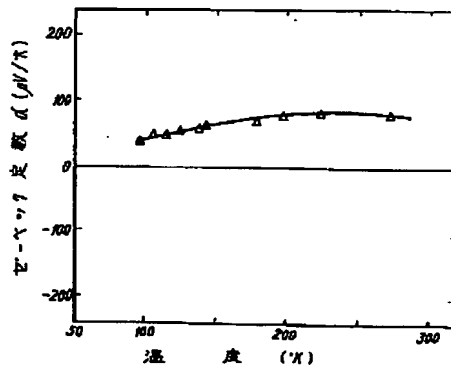
10 【符号の説明】

- 1…金属製ロール
- 2…高周波コイル
- 3…Bi-Sb系合金
- 4…溶湯溜

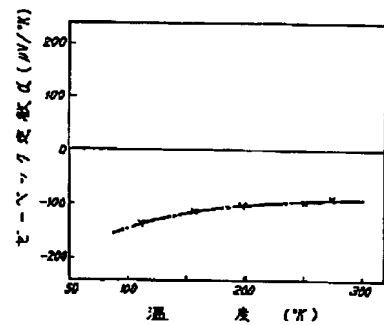
【図1】



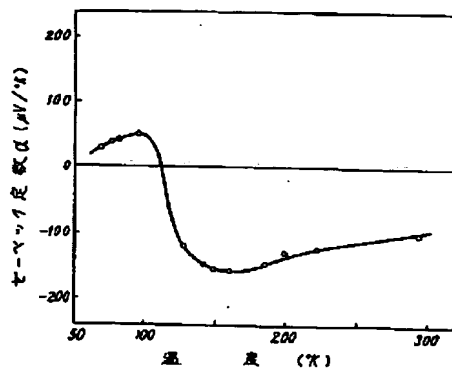
【図2】



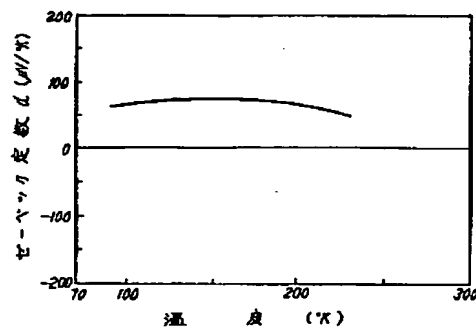
【図3】



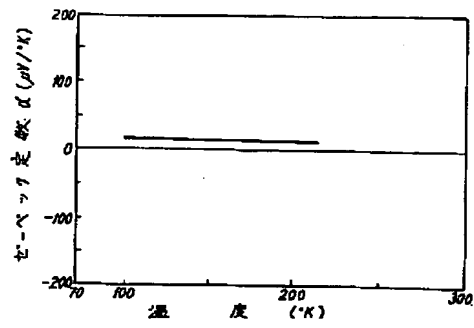
【図4】



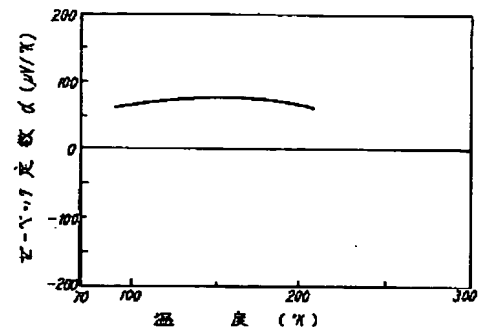
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 9 2

F I

C 2 2 F 1/00

6 9 2 Z